

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND © 2004



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 10 2004 051 280,9  
Anmeldetag: 21. Oktober 2004  
Anmelder/Inhaber: Cognis Deutschland GmbH & Co KG,  
40589 Düsseldorf/DE  
Bezeichnung: Verwendung von ethoxylierten Amidoaminen als  
Emulgatoren in Bohrspülungen  
IPC: C 09 K 8/035

Die angeschafften Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 15. Juni 2005  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag



Quast

A 8161  
2004  
2004

## Patentanmeldung

### Verwendung von ethoxylierten Amidoaminen als Emulgatoren in Bohrspülungen

Die vorliegende Anmeldung betrifft Emulgatoren für Bohrlochbehandlungsmittel, sowie Bohrspülsysteme, die derartige Emulgatoren enthalten.

Flüssige Spülsysteme zur Niederschüttung von Gesteinsbohrungen unter Aufbringung des abgelösten Bohrkorns sind bekanntlich beschränkt eingedickt flüssige Systeme auf Wasser- oder auf Ölbasis. Die zuletzt genannten Systeme auf Ölbasis finden in der Praxis zunehmend Bedeutung und werden insbesondere im Bereich der Off-Shore-Bohrung eingesetzt. Bohrspülungen auf Ölbasis werden im allgemeinen als sogenannte Invert-Emulsionsschlamm eingesetzt, die aus einem 3-Phasen-System bestehen: Öl, Wasser und feinteilige Feststoffe. Es handelt sich dabei um Zubereitungen vom Typ der W/O-Emulsionen, d.h. die wässrige Phase ist heterogen fein-dispers in der geschlossenen Ölphase verteilt. Zur Stabilisierung des Gesamtsystems und zur Einstellung der gewünschten Gebrauchseigenschaften ist eine Mehrzahl von Zusatzstoffen vorgesehen, insbesondere Emulgatoren bzw. Emulgatorsysteme, Beschleunigungsmittel, fluid-loss-Additive, Viskositätsregler sowie ggf. eine Alkalireserve.

Wesentliches Kriterium für die Beurteilung der praktischen Anwendbarkeit derartiger Invert-Bohrspülsysteme sind die rheologischen Kenndaten. In für die Praxis geeigneten Bohrspülsystemen müssen bestimmte Viskositätswerte eingehalten werden, insbesondere muss eine ungesteuerte Verdickung und damit Viskositäts erhöhung der Bohrspülung unbedingt verhindert werden, da ansonsten das Bohrgestänge während des Bohrprozesses feststecken kann (sogenanntes "Stuck Pipe") und ein derartiger Betriebszustand nur durch zeit- und kostenintensive Maßnahmen beobh. werden kann. In der Praxis werden daher den Bohrspülsystemen vor und während der Bohrung geeignete Verdünner zugesetzt. Im Stand der Technik sind hier vorzugsweise anionische Tenside aus der Gruppe der Fetalkoholsulfate, der Fetalkoholethersulfate und der Alkylbenzolsulfonate bekannt. Des Weiteren muss beachtet werden, dass die Bohrspülung, die ins Erdreich gepumpt wird, sich aufwärm, abhängig von der Tiefe z.B. auf Werte von 130 bis 250 °F (66 bzw. 121 °C), bei sehr tiefen Bohrungen bis 350 °F (178 °C), wobei es aber nicht immer gewünscht ist, dass die Rheologie im hohen Temperaturbereich

reich ebenfalls beeinflusst wird. Vielmehr ist häufig nur eine selektive Beeinflussung der Rheologie im kritischen niedrigen Temperaturbereich gewünscht. Außerdem sollten alle Additive und Hilfsmittel, die in Bohrspülsystemen off-shore und on-shore zum Einsatz kommen, hohen Anforderungen in Bezug auf die biologische Abbaubarkeit sowie die Toxizität erfüllen. Auch stellen die Umgebungsbedingungen bei Fahrzeughärtungen, wie hohe Temperatur, hoher Druck, durch Einbruch sauer Gase erfolgende pH-Wert-Änderungen etc. hohe Anforderungen an die Auswahl möglicher Komponenten und Additive. Sofern, wie heute häufig eingesetzt, wässrige Bohrspülsysteme in Emulsionsform Verwendung finden, ist die Mitverwendung von Emulgatoren zwingend.

Die Auswahl von Emulgatoren für Bohrlochbehandlungssysteme und insbesondere von Bohrspülungen ist primär darauf gerichtet, solche Substanzen zu finden, die auch unter den extremen Bedingungen des praktischen Einsatzes zu einer maximalen Stabilität der Emulsion führen, d.h. es soll ein Viskositätsanstieg der Bohrspülmittel, insbesondere das Brechen der Emulsion unbedingt verhindert werden. Dies gilt insbesondere bei Emulsionen des Typs Wasser-in-Oil. Dem Fachmann sind eine Vielzahl geeigneter Verbindungen dazu bekannt, wobei insbesondere sogenannte Amidoamine eine wichtige Rolle spielen. Amidoamine auf Basis von Dimerfettsäuren sind Gegenstand der EP 0 229 912 A1, die auch deren Verwendung in Bohrspülungen offenbart.

Allerdings besteht ein ständiger Bedarf nach weiteren geeigneten Emulgatoren für dieses technische Nachgebot, wobei insbesondere Umweltaspekte, hier die ökologische Verträglichkeit und die biologische Abbaubarkeit der Stoffe im Vordergrund steht.

Es wurde gefunden, dass bestimmte Derivate der Amidoamine diese Aufgaben erfüllen. Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher die Verwendung von ethoxylierten Derivaten von Amidoaminen der allgemeinen Formel (I):



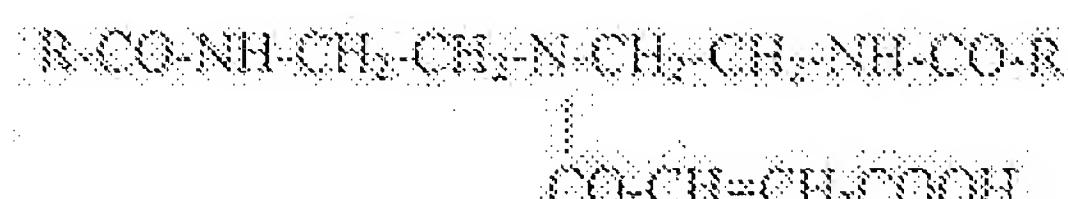
in der  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, einen verzweigten oder unverzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 5 bis 23 C-Atomen oder einen Rest  $\text{CO-CH=CH-COOH}$  steht, und  $n$  eine Zahl von 1 bis 6 bedeutet und  $m$  eine Zahl von 1 bis 8

steht, als Emulgator in Bohrspülungen, die mindestens eine kontinuierliche Ölphase, eine wässrige Phase sowie übliche Additive enthalten.

Die ethoxylierten Amidoamine sind, wie die Verbindungen der Formel (I) selbst, bereits bekannt. Zur Herstellung der erfundungsgemäßen ethoxylierten Verbindungen kann man Amidoamine der Formel (I) mit gasförmigem Ethylenoxid bei erhöhter Temperatur in Gegenwart von basischen Katalysatoren, vorzugsweise von Kaliumhydroxid oder Natriummethanolat zur Reaktion bringen. Die Temperaturen sollten hier in einem Bereich von 100 bis 150 °C, vorzugsweise von 110 bis 140 °C liegen.

Auch die Verbindungen der Formel (II) sind bekannt. Sie können hergestellt werden, indem man Oligo- oder Polyanime, vorzugsweise Diethylenimmin, Triethylenetetramin und/oder Tetraethylenpentamin, sowie Mischungen solcher Amine mit Fettsäuren umsetzt. Geeignete Fettsäuren enthalten zwischen 6 und 24 C-Atomen und können verzweigt, unverzweigt, gesättigt oder ungesättigt sein. Vorzugsweise werden Tallowfettsäuren, Oläsäure, Linolensäure und/oder Linolsäure eingesetzt. Es ist auch möglich, beliebige Mischungen der Säuren zu verwenden. Weiterhin kann es vorteilhaft sein, wenn während der Reaktion der Fettsäuren mit den Aminen noch Dicarbonsäure und vorzugsweise Maleinsäure, z.B. in Form seines Anhydrids mit verwendet wird.

Ein bevorzugte Verbindung der Formel (I) folgt der folgenden allgemeinen Formel:



Wobei in diesem Fall R für Tallowfettäurealkylreste steht. Tallow selbst ist eine Mischung aus Fettsäuren, Harzsäuren, sog. Oxsäuren (u.a. oxidierten Harz- u. Fettsäuren), u.a. unverwendbaren Komponenten. Seine Zusammensetzung schwankt in Abhängigkeit von der Art des verarbeiteten Holzes und dessen geographischer Herkunft stark: 15–55% Fettsäuren, ca. 20–65% Harzsäuren, 1–8% Oxsäuren u. 6–30% andere unverwendbare Komponenten bei einer Säurezahl von ca. 90–160. Durch Destillation wird Tallow in Voriß und Tallowecht, die überwiegend verarbeitet werden, sowie in Fettsäuren und Tallowharz fraktioniert. Die Tallow-Fettsäuren bestehen zu mindestens 97% (1. Qualität) bzw. 67% (bei einem Harzsäure-Anteil von 25–30%) aus

Fettsäuren (Gew.-% bezogen auf Gesamtmenge der Fettsäuren in Klammern): Linolinsäure und konjugierte C18-Fettsäuren (45-65), Olssäure (25-45), 3,9,12-Octadecatriensäure (5-12) und gesättigte Fettsäuren (1-3).

In Sinne der vorliegenden technischen Lösung haben sich dabei solche ethoxylierten Amidoamine als vorteilhaft erwiesen, deren Anteil an Ethylenoxidgruppen bei 1 bis 10 Teilen pro Teil Amidoamin liegt, wobei der Bereich von 1 bis 7 und insbesondere von 1 bis 5 besonders bevorzugt ist. Bevorzugt sind weiterhin ethoxylierte Derivate von solchen Amidoaminen der Formel (I) in denen R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 3 bis 23 C-Atomen bedeuten, und R<sup>3</sup> für einen Rest COO-CH=CH-COOH und/oder für ein Wasserstoffatom steht.

Vorzugsweise werden die ethoxylierten Amidoamine im Sinne der Erfindung als Emulgatoren in Bohrspülungssystemen eingesetzt, die bezogen auf die gesamte Flüssigphase, 10 bis 30 Gew.-% Wasser und somit 90 bis 70 Gew.-% der Ölphase enthalten. Die ethoxylierten Amidoamine werden dazu vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-% und insbesondere von 0,1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der gesamten Bohrspülung, eingesetzt.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen ethoxylierten Amidoamine führt zu einem verbesserten Filtratwert der jeweiligen Spülung im Vergleich zu Standard-Emulgatoren auf Basis Amidoamin. Weiterhin weisen die mit den ethoxylierten Emulgatoren formulierten Spülungen gute Rheologiewerte auf.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft im Temperaturbereich von 5 bis 20°C flüssig- und pumpfähige Rohrlochbehandlungsmittel, insbesondere Bohrspülungen, auf Basis einer geschlossenen Ölphase, gewünschterfalls in Abmischung mit einer beschränkten Menge einer dispersen wässrigen Phase (W/O-Invert-Typ), gewünschterfalls enthaltend geköste und/oder dispergierte übliche Hilfsstoffe wie Viskositätsbildner, Emulgatoren, Fluidloss-Additive, Netzmittel, feinteilige Beschwerungsstoffe, Salze, Alkalireserven und/oder Biocide, wobei sie in ihrer Ölphase Verbindungen ausgewählt aus den Klassen

a) Carbonsäureestern der Formel (II)



wobei R' für einen gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten Alkylrest mit 5 bis 23 C-Atomen steht und R'' einen Alkylrest mit 1 bis 22 C-Atomen bedeutet, wobei der Rest R'' gesättigt oder ungesättigt, linear oder verzweigt sein kann.

- b) lineare oder verzweigte Olefine mit 8 bis 30 C-Atomen,
- c) wasserunlöslichen symmetrischen oder unsymmetrischen Ether aus einwertigen Alkoholen natürlichen oder synthetischen Ursprungs, wobei die Alkohole 1 bis 24 C-Atome enthalten können,
- d) wasserunlöslichen Alkohole der Formel (III)



wobei R'' für einen gesättigten, ungesättigten, linearen oder verzweigten Alkylrest mit 8 bis 24 C-Atomen steht,

- e) Kohlensäurediestern,
- f) Paraffine,
- g) Acetale

Diese Mittel enthalten, in der geschlossenen Ölphase die Öle der oben aufgeführten Gruppen allein oder in Abmischung untereinander. Besonders bevorzugt als Ölphase sind die Carbonsäurediester der Formel (II) und hier insbesondere solche, die in der europäischen Offenlegungsschrift EP 0 374 072 bzw. EP 0 386 636 beschrieben werden. Besonders bevorzugt ist im Rahmen der erfüllungsgemüßen Leute, die alkoxylierten Verbindungen auf Basis von Amidoaminen der Formel (I) in solchen Invert-Rohrspülémulsionen einzusetzen, deren Ölphase Ester der Formel (II) enthält, wobei der Rest R' in Formel (II) für einen Alkylrest mit 5 bis 21 C-Atomen steht, vorzugsweise für Alkylreste mit 5 bis 17 und insbesondere Alkylreste mit 11 bis 17 C-Atomen. Besonders geeignete Alkohole in derartigen Estern basieren auf verzweigten oder unverzweigten Alkoholen mit 1 bis 8 C-Atomen, z.B. auf Methanol, Isopropanol, Isobutanol, oder 2-Ethylhexanol.

Weiterhin bevorzugt sind Alkohole mit 12 bis 18 C-Atomen. Besonders bevorzugte Ester sind gesättigte C12-C14-Fettsäureester bzw. ungesättigte C16-C18-Fettsäuren, jeweils mit Isopropyl-, Isobutyl- oder 2-Ethylhexanol als Alkoholkomponente. Weiterhin geeignet ist das 2-Ethylhydroxyoctanoat. Weitere geeignete Ester sind Essigsäureester, hier besonders Acetate von C8-C18-Fetalkoholen. Derartige Ölphasen, üblicherweise als Carrierfluids bezeichnet, sind beispielsweise aus älteren Schutzrechten der Anmelderin Cognis bekannt, wobei hier insbesondere auf die europäischen Patentanmeldungen 0 374 671, 0 374 672, 0 382 070, 0 386 638 verwiesen wird. Auch Ölphasen auf Basis linearer Olefine sind dem Fachmann bekannt, hier sei die europäische Offenlegungsschrift 0 765 368 erwähnt. Auch verzweigte Ester vom Typ (a), wie sie beispielsweise in der WO 99/33932 (Chevron) oder in der EP 0 642 561 (Exxon) offenbart werden, sind geeignete Carrierfluids im erfundungsgemüßen Verfahren. Die dort erläuterten Ester sind Teil der Offenbarung der vorliegenden Erfindung.

Weiterhin bevorzugt sind Abmischungen derartiger bevorzugter Räder untereinander. Es ist auch bevorzugt, dass die Ölphase alpha-Olefine oder interne Olefine (IO) oder poly-alpha-Olefine (PAO) im Sinne der Komponente (b) enthalten. Die in der erfundungsgemüßen Ölphase vorliegenden IO beziehungsweise IO-Gemische enthalten dann entsprechende Verbindungen mit 12 bis 30 C-Atomen im Molekül, vorzugsweise mit 14 bis 24 C-Atomen und insbesondere mit bis zu 20 C-Atomen im Molekül. Sofern alpha-Olefine als Ölphase enthalten sind, werden vorzugsweise alpha-Olefine auf Basis von Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen eingesetzt, wobei insbesondere gesättigte alpha-Olefine bevorzugt sind. Derartige bevorzugten Mischungen sind Gegenstand der EP 0 765 368 A1 der Anmelderin.

Weiterhin können geeignete Bestandteile der Ölphase wasserunlösliche symmetrische oder unsymmetrische Ether (c) aus einwertigen Alkoholen natürlichen oder synthetischen Ursprungs sein, wobei die Alkohole 1 bis 24 C-Atome enthalten können. Derartige Bohrspültsysteme sind Gegenstand der europäischen Anmeldung 0 472 557. Auch wasserlösliche Alkohole der Gruppe (d) können bevorzugte Bestandteile der Ölphase im Sinne der vorliegenden technischen Lehre sein. Weiterhin sind Kohlensäuredicester (e) gemäß der europäischen Anmeldung Nr. 0 532 970 geeignete Bestandteile der Ölphase. Diese Verbindungen können sowohl die gesamte Ölphase ausmachen als auch Teile davon. Auch Paraffine (f) und/oder Acetale (g) können als Bestandteile der Ölphase eingesetzt werden. Es sind beliebige Mischungen der Verbindungen (a) bis (g) untereinander möglich. Die Ölphase der erfundungsgemüßen Emulsionen setzt sich vorzugsweise zu mind. 30 Gew.-% aus derartigen bevorzugten Verbindungen (a) bis (g) zusammen, insbesondere sind solche Systeme bevorzugt, bei denen die Ölpha-

se zu 60 bis 80 % und insbesondere zu 100 Gew.-% aus Verbindungen (a) bis (g) oder Mischungen daraus bestehen. Die Ölphasen selbst weisen dann vorzugsweise Flammpunktie unterhalb 85 °C und vorzugsweise überhalb 100°C auf. Sie sind insbesondere als Invert-Bohrspülungen vom W/O-Typ ausgebildet und enthalten dabei vorzugsweise die disperse wässrige Phase in Mengen von etwa 5 bis 30 Gew.-%. Die geschlossenen Ölphasen der grünerfindungsgemäßen Spülungen weisen im Temperaturbereich von 0 bis 5°C eine Brookfield(®)-Viskosität vorzugsweise unterhalb 50 mPas, vorzugsweise nicht über 40 mPas auf. Der pH-Wert der Spülungen ist vorzugsweise auf einen pH-Wert im Bereich von etwa neutral bis mäßig basisch, insbesondere auf den Bereich von etwa 7,5 bis 11 eingestellt, wobei der Einsatz von Kalk als Alkalireserve besonders bevorzugt sein kann. Wasser ist ebenfalls ein Bestandteil der beschriebenen Bohrspülsysteme. Das Wasser wird vorzugsweise in Mengen von mindestens 0,5 Gew.-% in den Invert-Emulsionen vorhanden sein. Es ist aber bevorzugt, dass mindestens 5 bis 10 Gew.-% Wasser enthalten sind. Wasser in Bohrspülsystemen der hier beschriebenen Art entfällt zum Ausgleich des osmotischen Gefälles zwischen der Bohrspülung und dem Formationswasser immer Anteile von Elektrolyten, wobei Calcium- und/oder Natrium-Salze die bevorzugten Elektrolyte darstellen. Insbesondere CaCl<sub>2</sub> wird häufig verwendet. Aber auch andere Salze aus der Gruppe der Alkali- und/oder Erdalkali-Gruppe sind geeignet, beispielsweise Kaliumacetate und/oder Formate.

Weitere bevorzugte Mischungsverhältnisse liegen bei 80 Gew.-% Ölphase und 20 Gew.-% Wasserphase. Die Bohrspülungen im Sinne der vorliegende technischen Lehre können noch weitere, übliche Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten. Hier kommen insbesondere weitere Emulgatoren, Beschwerungsmittel, fluid-loss-Additive, Viskositätsbildner und Alkalireserven, insbesondere „Lime“ (= Ca(OH)<sub>2</sub>) aber auch Biozide oder sogenannte „wetting agents“, welche die Benetzbarkeit von Oberflächen verbessern, in Betracht.

Für die Praxis brauchbare Emulgatoren sind Systeme, die zur Ausbildung der geforderten W/O-Emulsionen geeignet sind. In Betracht kommen insbesondere ausgewählte oleophile Feststoffsalze, beispielsweise solche auf Basis von Amidoaminverbindungen. Emulgatoren der hier betroffenen Art werden im Handel als hoch-konzentrierte Wirkstoffaufbereitungen vertrieben und können beispielsweise in Mengen von etwa 2,5 bis 5 Gew.-%, insbesondere in Mengen von etwa 3 bis 4 Gew.-% - jeweils bezogen auf Ölphase - Verwendung finden.

Als fluid-loss-Additiv und damit insbesondere zur Ausbildung einer dichten Belegung der Bohrwandungen mit einem weitgehend Flüssigkeitsundurchlässigen Film wird in der Praxis insbesondere hydrophobierter Lignit eingesetzt. Geeignete Mengen liegen beispielsweise im Bereich von etwa 5 bis 20 und vorzugsweise 5 bis 10 kg/bbl oder besonders bevorzugt im Bereich von etwa 5 bis 8 Gew.-% bezogen auf die Ölphase.

In Bohrspülungen der hier betroffenen Art ist der üblicherweise eingesetzte Viskositätsbildner ein kationisch modifizierter feinteiliger Bentonit, der insbesondere in Mengen von etwa 8 bis 10 und vorzugsweise von 2 bis 5 lb/bbl oder im Bereich von 1 bis 4 Gew.-%, bezogen auf Ölphase, verwendet werden kann. Das in der einschlägigen Praxis üblicherweise eingesetzte Beschwerungsmittel zur Einstellung des erforderlichen Druckausgleiches ist Baryt ( $\text{BaSO}_4$ ), dessen Zusatzmengen den jeweils zu erwartenden Bedingungen der Bohrung angepasst wird. Es ist beispielsweise möglich, durch Zusatz von Baryt das spezifische Gewicht der Bohrspülung auf Werte im Bereich bis etwa 2,5 und vorzugsweise im Bereich von etwa 1,3 bis 1,6 zu erhöhen. Ein anderes geeignetes Beschwerungsmittel ist Calciumcarbonat.

Die Verwendung der erfundungsgemäßen Emulgatoren auf Basis ethoxylierte Amidoamine hat auch unter ökologischen Aspekten Vorteile. Diese Emulgatoren zeigen überraschenderweise sowohl eine geringe Toxizität gegenüber marinen Mikroorganismen als auch gleichzeitig eine gute biologische Abbaubarkeit. Gewünscht wird für derartige Produkte eine Wert von ca. 20 % bei Tests nach OECD 306, wohingegen die erfundungsgemäßen Produkte Werte von 40 % und besser zeigen. Dabei zeigt sich dass die bevorzugten Emulgatoren mit Ethoxylierungsgraden von 1 bis 10, vorzugsweise von 1 bis 7 und insbesondere von 1 bis 5 hier die besten Ergebnisse in beiden Kategorien aufweisen.

## Beispiele

Herstellung des Amidoamins: 1 Mol eines Tuffölfensäureamidoamins auf Basis von Triethylentriamin wurde in Gegenwart von NaOCH<sub>3</sub> als Katalysator mit 5 mol Ethylenoxid im Autoklaven auf 140 °C erhitzt. Das Reaktionsprodukt wies die folgenden Kennzahlen auf: Säurezahl (nach DIN EN ISO 3682 QC 1313.1): < 10; die Aminzahl (bestimmt nach Houben-Weyl QC 1321.0) < < 10.

## Anwendungstechnische Untersuchungen

### Beispiel 1:

Um die Eigenschaften der erfundungsgemäßen Amidoamine zu prüfen, wurden verschiedene Invertöl-Empfälungen des Typs Wasser-in-Oil (W/O) formuliert und in Gegenwart von üblichen Amidoamid-Emulgatoren sowie den erfundungsgemäßen ethoxylierten Verbindungen, es wurden dazu Invert-Emulsionen der folgenden allgemeinen Zusammensetzung geprüft:

Ölphase <sup>1)</sup>	136 ml
Wasser	77 ml
Viskositätsbildner <sup>2)</sup>	2 g
Emulgator	2 g
Ca(OH) <sub>2</sub>	2 g
Fluid loss Additive	7 g
Bariumsulfat	327 g
CaCl <sub>2</sub> * 2 H <sub>2</sub> O	27 g

Öl/Wasser-Verhältnis 70/30 (v/v)

Dichte: 1.4 (b/gal (0.7 g/l))

1) C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-alpha-Olefin, isomerisiert, Fa. Chevron; Dichte bei 20 °C: 0.785

(g/cm<sup>3</sup>), Brookfield(RVT)-Viskosität bei 20 °C: 5,5 mPas

2) modifizierter organophiler Bentonit, Geltone II, Fa. Baroid

Diese Spülungen wurden sowohl mit einem Standardemulgator auf Basis Amidoamin (EZ-NUL Fa. Baroid) als auch mit den ethoxylierten Produkten im Sinne der vorliegenden Erfindung geprüft.

Die rheologischen Kennwerte plastische Viskosität (PV), Fließgrenze (Yield point YP) sowie die Gelstärke (Gels 10%/10') nach 10 Sekunden und 10 Minuten der Spülungen mit einem Fann-SR12 Rheometer (Fa. Fann) bestimmt.

Weiterhin wurde die elektrische Stabilität gemessen. Anschließend wurde die Bohrspülung einer Testung in einem Roller Oven (Fa. Baroid) bei Temperaturen von 121 °C (250 °F) für 16 h unterzogen. (After Hot Rolling = AHR in der Tabelle bzw. Before Hot Rolling = BHR).

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle 1:

	A	B	C	D				
Emulgator								
Amidoamin	5,2 g							
Amidopäminmethoxyat (5 EO)		5,2g	7,0g	4,0g				
	BHR	AHR	BHR	AHR	BHR	AHR	BHR	AHR
elektr. Stabilität V	390	290	320	260	310	270	340	280
PV cP	27	22	29	26	26	25	26	24
YP lb/100 ft <sup>2</sup>	19	13	12	12	8	15	14	14
Gels 10%/10' lb/100 ft <sup>2</sup>	8/9	7/8	6/7	6/7	5/6	6/6	7/8	7/8

Beispiel 2

In einem weiteren Versuch wurde eine Spülung untersucht, die 173 ml der oben aufgeführten Ölphase enthielt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 wiedergegeben:

Tabelle 2:

	E	F	G			
Emulgator						
Amidoamin	8 g					
Amidoaminmethoxylat (S-80)		8 g	4 g			
	BHR	AHR	BHR	AHR		
elektr. Stabilität V	380	380	380	320	350	310
PV °P	24	27	26	26	26	25
YP °B/100 R	17	18	8	9	11	14
Gels 10°/10° °B/100 R	7/8	8/10	4/6	5/7	5/8	7/9

Man erkennt, dass die Verwendung der ethoxylierten Amidoamine auch bei reduzierter Menge noch zu Bohrspülungen mit guten rheologischen Eigenschaften führen.

**Beispiel 3:**

Um den Einfluss des Ethoxylierungsgrades zu untersuchen wurden in einer Bohrspülung wie im Beispiel 2 beschriebene ethoxylierte Amidoamine mit unterschiedlichen Anteilen an Ethylenoxid als Emulgatoren untersucht. Die Ergebnisse finden sich in der Tabelle 3:

Tabelle 3:

	H	I	J	K				
Emulgator								
Amidoamin	8 g							
Amidoaminmethoxylat (5 EO)		8 g						
Amidoaminmethoxylat (10 EO)			8 g					
Amidoaminmethoxylat (15 EO)					8 g			
	BHR	AHR	BHR	AHR	BHR	AHR	BHR	AHE
elekt. Stabilität V	390	390	360	290	470	200	400	200
YP °C	26	28	27	25	30	27	26	26
YP 18/100 g <sup>2</sup>	18	14	13	8	2	5	6	3
Gels 10°/10° 18/100 g <sup>2</sup>	3/9	6/7	6/6	4/5	4/4	3/4	5/5	4/3
RTHF total ml		1,6		1,2		2,0		0,4
RTHF Wasser ml		0		0		0		0
RTHF Öl ml		1,6		1,2		2,0		0,4
RTHF Temp. °F		250		250		250		250

Man erkennt, dass insbesondere das mit 5 Teilen Ethylenoxid umgesetzte Amidoamin gute rheologischen Eigenschaften vermittelt, wobei die Produkte mit höherem EO-Grad zu schlechteren Werten, insbesondere beim Yield Point (YP) und der Gelstärke im direkten Vergleich zu dem niedrig-ethoxylierten Produkt führen.

Beispiel 4:

Es wurde eine Spülung wie im Beispiel 2 hergestellt, allerdings wurde nun ein C<sub>12</sub>-C<sub>17</sub>-Paraffinöl (PureDoll IA 35; CAS 178603-63-9) verwendet. Die Ergebnisse sind der Tabelle 4 zu entnehmen.

Tabelle 4:

	L	M		
Emulgator				
Amidoamin	8 g			
Amidoguanimethoxylat (5 EO)		8 g		
	BHR	AHR	BHR	AHR
elektr. Stabilität V	470	320	340	230
PV cP	33	29	31	29
SP lb/100 fl	9	10	8	8
Gels 10°/10° lb/100 fl	5/6	5/6	4/5	5/5
HTHP total ml		1,4		3,0
HTHP Wasser ml		0		0
HTHP Öl ml		1,4		3,0
HTHP Temp. °F		250		250

Beispiel 5:

Die Toxizität der erfindungsgemäßen ethoxylierten Amidoamine wurde gemäß ISO 14669:1999 (E) ermittelt, und zwar an *Acartia tonsa* und gemäß BS EN ISO 10253:1998 auch an *Skeletonema costatum*. Die biologische Abbaubarkeit der Amidoamine wurde nach OECD 306 ermittelt.

Die Ergebnisse für ein erfindungsgemäßes ethoxyliertes Amidoamin und ein handelsübliches, nicht-ethoxyliertes Amidoamin (EZ-Mul®, Fa. Baroid) finden sich in der folgenden Tabelle:

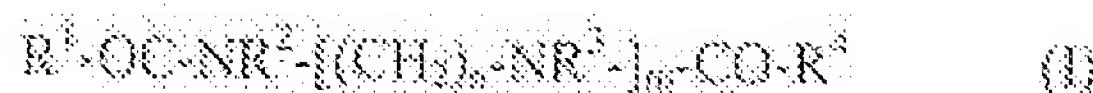
Tabelle 5:

	<i>Acartia tonsa</i>	<i>Skeletonema costatum</i>	Biologische Abbaubarkeit in Seewasser gemäß OECD 306
Amidoaminethoxyat (8 EO)	6600	≤ 69	41%
Amidoamine	> 2000	< 10	75%

Patentansprüche

1. Verwendung von ethoxylierten Derivaten von Amidoaminen der allgemeinen Formel

(I)



in der  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, einen verzweigten oder unverzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 5 bis 23 C-Atomen oder einen Rest  $\text{CO-CH=CH-COOH}$  steht, und  $n$  eine Zahl von 1 bis 6 bedeutet und in für eine Zahl von 1 bis 8 steht, als Emulgator in Bohrspülungen, die mindestens eine kontinuierliche Ölphase, eine wässrige Phase sowie übliche Additive enthält,

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die ethoxylierten Derivate 1 bis 10 Teile Ethylenoxid pro Teil Amidoamin der Formel (I) enthalten, vorzugsweise 1 bis 7 und insbesondere 1 bis 5 Teile.
3. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass ethoxylierte Derivate von solchen Amidoaminen der Formel (I) verwendet werden, in denen  $R^1$  und  $R^2$  einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 5 bis 23 C-Atomen bedeuten, und  $R^3$  für einen Rest  $\text{CO-CH=CH-COOH}$  und/oder für ein Wasserstoffatom steht.
4. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass solche Amidoamineethoxylate eingesetzt werden, die auf Amidoaminen der Formel (I) basieren, wobei dieses Verbindungen der Formel (I) durch Reaktion von Tallölfettsäuren mit Oligo- oder Polyethylenaminen, vorzugsweise Diethylenetriamin, Triethylenetriamin und/oder Tetraethylenpentamin, hergestellt werden.
5. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die ethoxylierten Derivate in Mengen von 0,1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-% und insbesondere von 0,1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der Bohrspülung, eingesetzt werden.

6. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die ethoxylierten Derivate in Bohrspülungen des Typs Wasser-in-Ol eingesetzt werden.
7. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Bohrspülungen als übliche Additive, Beschwerungsmittel, Fluid-loss-Additive, Netzmittel, Alkalireserve, Viskositätsbildner und/oder Biocide enthalten.
8. Verwendung von ethoxylierten Amidoaminen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die ethoxylierten Derivate hergestellt werden, indem man Amidoamine der Formel (I) in Gegenwart eines Katalysators, ausgewählt aus der Gruppe Kaliumhydroxid oder Natriummethylat mit Ethylenoxid bei Temperaturen von 100 bis 150 °C, vorzugsweise von 110 bis 140 °C umsetzt.
9. Bohrlochbehandlungsmittel, welches im Temperaturbereich von 5 bis 20 °C flüssig und pumpfähig ist, auf Basis einer geschlossenen Ölphase in Abtrennung mit einer beschränkten Menge einer dispersen wässrigen Phase (W/O-Invert-Typ), enthaltend optional gelöste und/oder dispergierte übliche Hilfsstoffe wie Viskositätsbildner, Fluid-loss-Additive, Netzmittel, feintilige Beschwerungsstoffe, Salze, Alkalireserven und/oder Biocide, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel als Emulgatoren ethoxylierte Derivate nach Anspruch 1 enthalten.
10. Bohrlochbehandlungsmittel nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Ölphase ausgewählt ist aus den Klassen:
  - a) Carbonsäureestern der Formel (II)



wobei R' für einen gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten Alkylrest mit 5 bis 23 C-Atomen steht und R'' einen Alkylrest mit 1 bis 22 C-Atomen bedeutet, wobei der Rest R'' gesättigt oder ungesättigt, linear oder verzweigt sein kann;

- b) linearen oder verzweigten Olefinen mit 8 bis 20 C-Atomen;

- c) wasserunlöslichen symmetrischen oder unsymmetrischen Ether aus einwertigen Alkoholen natürlichen oder synthetischen Ursprungs, wobei die Alkohole 1 bis 24 C-Atome enthalten können;
- d) wasserunlöslichen Alkohole der Formel (III)



wobei  $R''$  für einen gesättigten, ungesättigten, linearen oder verzweigten Alkyrest mit 8 bis 24 C-Atomen steht;

- e) Kohlenäurediestern;

Paraffine;

Acetale;

### Zusammenfassung

Beansprucht wird die Verwendung von ethoxylierten Derivaten von Amidoaminen der allgemeinen Formel (I)



in der R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, einen verzweigten oder unverzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 5 bis 23 C-Atomen oder einen Rest CO-CH=CH-COOH steht und n eine Zahl von 1 bis 6 bedeutet und m für eine Zahl von 1 bis 8 steht, als Emulgator in Bodensämlungen, die mindestens eine kontinuierliche Ölphase, eine wässrige Phase sowie übliche Additive enthält.